

ARQUEOMETRIA: ANÁLISE DE PIGMENTOS PELO MÉTODO PIXEⁱ

Paula Aline Duraes Almeida¹, Marcia de Almeida Rizzutto (orientadora)²

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Física, paula.almeida@usp.br

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física, rizzutto@if.usp.br

Introdução

O presente trabalho mostra análises não destrutivas aplicadas ao estudo e caracterização de obras de arte. Esse tipo de análise é de grande utilidade hoje, pois não é preciso retirar amostras da obra para poder estudá-las e através dessas análises, pode-se verificar os pigmentos utilizados em uma obra, auxiliar na verificação de autenticidade da mesma e ajudar no conhecimento dos materiais presentes nesta para fornecer informações que auxiliam no processo de preservação e conservação da obra estudada.

Materiais e Métodos

O método utilizado para análise dos pigmentos chama-se PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), este método é baseado na detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos existentes superficialmente numa amostra quando irradiada por prótons, partículas alfa ou íons mais pesados com energias variando de décimos a dezenas de MeV [1]. Na área de arqueometria este método é bastante aplicado por ser não destrutivo e detectar concentrações de elementos da ordem de ppm. Os resultados obtidos com PIXE auxiliam restauradores e conservadores no processo de restauração e conservação dos objetos de arte, pois fornecem informações sobre os materiais existentes no objeto.

O método PIXE é rotineiramente utilizado no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos [2] que faz análises de diferentes materiais (figura 1). Este laboratório atualmente conta com um arranjo de feixe externo dedicado a análise de bens culturais. Neste arranjo podemos analisar diferentes objetos de várias formas e tamanhos. Na montagem de feixe externo o feixe de íons, que está no vácuo, atravessa uma janela fina de Kapton (polímero resistente a diferenças de pressão) e é extraído para a atmosfera passando por uma faixa de ar antes de atingir a obra a ser analisada. Após a interação do feixe de prótons com a obra há a produção de radiação X característicos dos elementos químicos presentes na amostra que são medidas por detectores de Si(Li) ou SI-PIN desenvolvidos para este fim (figura 2).

O uso do feixe externo de íons junto com a técnica PIXE permite uma identificação e quantização dos elementos químicos presentes nas obras de arte, sejam estas obras vasos, pinturas de cavalete, estatuetas, etc [3].

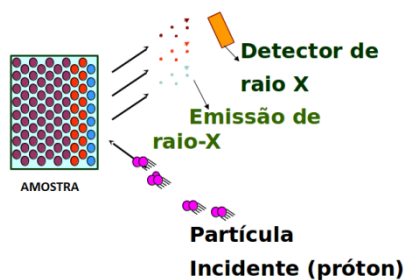


Figura 1: Desenho esquemático da interação de um próton com um elétron orbital e a emissão de raios-X

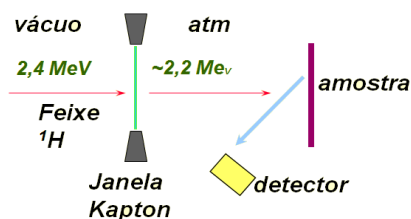


Figura 2: Desenho esquemático de um feixe externo.

Neste presente trabalho foram estudados e determinados os principais elementos químicos presentes nos pigmentos modernos de uma tela padrão preparada pela restauradora Márcia Rizzo (figura 3).



Figura 3: Quadro preparado pela restauradora M. Rizzo.

A análise destes pigmentos foi feita no arranjo de feixe externo do LAMFI conforme é mostrado na figura 4.

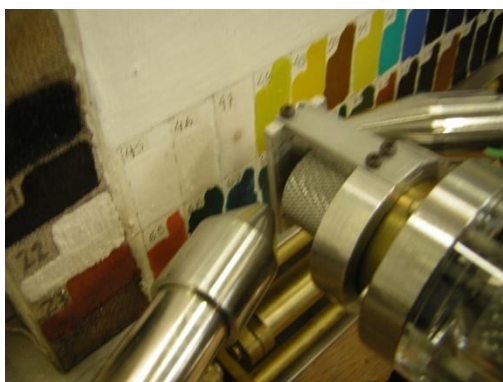


Figura 4: Arranjo de feixe externo e o quadro sendo analisado.

Resultados

Com a análise dos espectros obtidos pelo método PIXE dos diferentes pigmentos verificando-se, por exemplo, que os pigmentos branco, vermelho e amarelo podem ser diferenciados (além da sua própria cor) pelos picos dos elementos característicos de cada espectro. No espectro PIXE do pigmento de branco (pigmento 45 – figura 5a), por exemplo, existe um pico alto correspondente ao Titânio (Ti), o espectro do pigmento Vermelho (pigmento 62 - figura 5b), existe um pico alto correspondente ao Ferro (Fe) e no

pigmento Amarelo (pigmento 48 – figura 5c), existe um pico alto correspondente ao Zinco (Zn). Deste modo, indicando que o pigmento 45 é o Branco de Titânio, o pigmento 62 é o Vermelho de Ferro e o pigmento 48 é o Amarelo de Zinco permitindo classificar cada pigmento com o seu elemento característico.

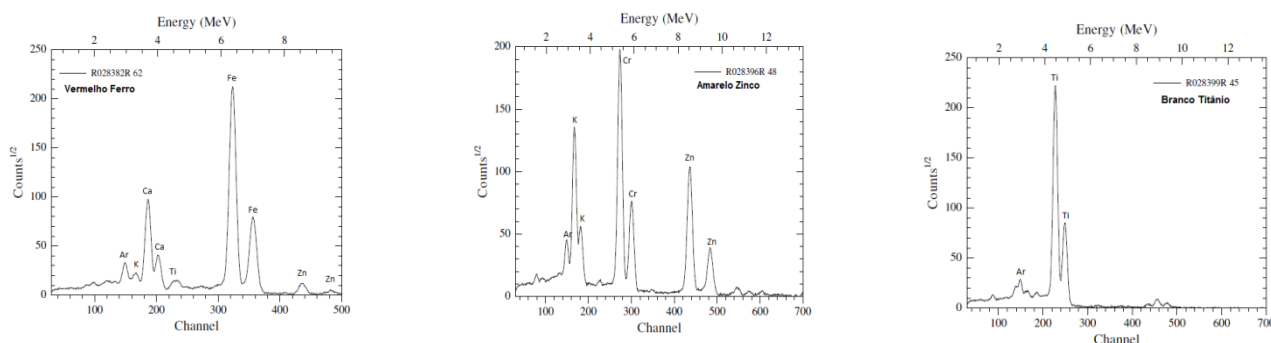


Figura 5: Espectros dos pigmentos, (a) pigmento 45, (b) pigmento 62 e (c) pigmento 48.

Na tabela abaixo, podemos verificar as áreas de cada elemento determinado nos espectros específicos, bem como as suas incertezas e isso nos mostra a quantidade desse elemento nos picos característicos. Deve-se notar que o elemento Ar (Argônio) está presente em todos os pigmentos analisados e este não pertence a este, mas é devido excitação do ar existente entre a saída do feixe e o quadro. Os outros elementos detectados nos diferentes espectros possuem menor quantidade e podem ser contaminantes ou elementos químicos que também estão presentes naquele pigmento para formá-lo como, por exemplo, o pigmento 48 que tem o K e Zn também com grande área.

			R028382R	R028396R	R028399R
			Pigmento 64	Pigmento 48	Pigmento 45
Z	Elemento	Energia	Área	Área	Área
14	Si	1.74			676 ± 44
17	Cl	2.622			750 ± 52
18	Ar	2.957	7766 ± 129	15228 ± 153	5150 ± 101
19	K	3.313	3125 ± 95	153642 ± 453	
20	Ca	3.691	81988 ± 299		620 ± 66
22	Ti	4.509	1278 ± 53	942 ± 46	448408 ± 690
24	Cr	5.412		369311 ± 608	
26	Fe	6.399	436158 ± 669		
30	Zn	8.631	1474 ± 39	114039 ± 339	

A partir desses dados não se pode fazer conclusões sobre quantidade de determinado elemento na amostra, pois mesmo que a área seja de um valor alto não podemos dizer que existe muito daquele elemento, pois o cálculo da real quantidade do elemento [Z] na amostra.

$$R_Z = \frac{A_Z}{[Z]Q}$$

Para a determinação da concentração dos elementos químicos presente na amostra precisamos conhecer o rendimento (que esta relacionado ao arranjo experimental e a capacidade de detecção). O rendimento é a razão entre a área (A) determinada em amostras padrões de calibração e a concentração do elemento químico [Z] presente conhecida nestes padrões e a carga do feixe (Q) (quantidade de partículas em determinado intervalo de tempo). Conhecido o valor de rendimento para cada valor de Z podemos inverter a equação e deste modo obter a concentração [Z] desconhecida de um elemento dentro de um pigmento. Sendo assim, sabemos que aquele pico com um valor alto de área realmente tem uma grande quantidade (concentração) daquele elemento químico na amostra e é suficiente para caracterizar o pigmento ou para dizer se é um contaminante.

No caso dos dados acima, podemos verificar que os pigmentos vermelho ferro e branco de titânio tem claros seus picos característicos, já o amarelo zinco mostra em seu espectro um pico grande de Cr, que no caso pode não ser exatamente o elemento presente no pigmento e ser um contaminante. Os valores das concentrações precisam ser calculados pela fórmula acima o que fornecerá a quantidade do elemento Zn e Cr, para comparar e concluir quais são ou não os elementos da amostra.

Conclusão

Este trabalho nos mostra a importância da técnica PIXE não destrutiva para a caracterização e determinação dos elementos químicos presentes nos pigmentos em uma obra de arte. Verificamos que cada elemento presente em um pigmento é utilizado para diferenciar um pigmento do outro, relacionar os tipos de pigmentos usados na obra com o seu autor, analisar a auxiliar na autenticidade da obra. E a partir da análise elementar de cada pigmento pode-se auxiliar os conservadores no processo de conservação e restauração dessas obras.

Referências

- [1] A.G. de Pinho, E. C. Montenegro, C. V. Barros Leite, G. B. Baptista e A. S. Paschoa, Potencialidades e Possíveis Aplicações de um Novo Método Analítico (PIXE), An. Acad. brasil. Ciênc., 51 (3), 1979.
- [2] LAMFI – Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos - IF – USP – www.if.usp.br/~lamfi
- [3] M. A. Rizzutto, Análises não-destrutivas em de obras de arte com técnicas atômico-nucleares, *Revista CPC*, v. 6, (2008) 1-11.

*Bolsa Ensinar com Pesquisa – USP

ⁱ Vínculo do trabalho apresentado (Programa Ensinar com Pesquisa).

Agradecimentos:

Pró-Reitoria de Graduação pela bolsa ensinar com pesquisa, a restauradora M.Rizzo pela confecção do quadro com pigmentos padrões.